

УДК 666.76

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГИРОВАННОГО РЕАКТИВНОГО ГЛИНОЗЕМА ИЗ ПРИРОДНОГО ИЛИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

М. А. Сапожникова¹, К. Г. Земляной²

^{1,2} Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

¹ sapozhnikova-11@yandex.ru

Аннотация. В работе исследована возможность легирования порошков оксида алюминия, получаемых кислым способом, добавками оксидов магния и циркония с целью улучшения их физико-химических свойств.

Ключевые слова: глинозем, оксид алюминия, фазовый состав

PRODUCTION OF ALLOYED REACTIVE ALUMINUM FROM NATURAL OR INDUSTRIAL RAW MATERIALS

M. A. Sapozhnikova¹, K. G. Zemlyanov²

^{1,2} Ural Federal University named after the First
President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia

¹ sapozhnikova-11@yandex.ru

Abstract. The paper reviewed the production of alumina by the acid method. The dependence of the change in the phase composition on the firing temperature is analyzed. The process of sulfuric acid leaching is considered.

Keywords: alumina, aluminium oxide, phase composition

По мере возрастания потребления алюминия возрастает количество отходов, образующихся в процессе производства глинозема по модифицированному методу Байера. На начало 2018 г. в РФ накоплено около 600 млн т красных шламов. Из общего количества техногенных отходов в России 23 %, т. е. более 137 млн т, приходится на Свердловскую область. Ежегодно это число возрастает на 7–8 млн т, в т. ч. накапливается большое количество алюминийсодержащих техно-

генных материалов (красные шламы, шлаки алюминиевого производства, отходы обогащения глин и каолинов, металлургические шлаки).

В то же время в РФ практически отсутствует производство безщелочного химически активного оксида алюминия, импорт которого на 2019 г. составил более 60 тыс. т, в основном из КНР, Германии и США, для обеспечения потребностей оборонной промышленности и производства компонентов электроники.

Обеспечение российских производителей отечественным безщелочным глиноземом — одна из важных проблем алюминиевой промышленности РФ. В настоящее время глиноземные заводы по всему миру производят металлургический глинозем, в большей степени по различным модификациям метода Байера.

Из-за остаточного содержания щелочи в металлургическом глиноземе (до 0,5 мас. %) и специфической формы частиц — полых сфер — становится невозможным получение специальных видов керамики, требующих высокую прочность, температуру применения и электроизоляционные свойства (бронекерамика, керамика для электронной промышленности) вследствие процессов собирательной рекристаллизации, обусловленных присутствием остаточной щелочи и, как следствие, образованием жидкой фазы при обжиге. Щелочь также понижает температуру плавления и повышает электропроводность корундовой керамики.

Известны методы получения высокочистых безщелочных порошков Al_2O_3 на основе сырья Уральского региона [1–3]. Самый доступный и экономически целесообразный способ получения — модификация сернокислотного выщелачивания, позволяющий использовать в качестве сырья техногенные отходы металлургии, горнодобывающей промышленности, машиностроения.

Еще одним преимуществом указанного способа является возможность легирования получаемого оксида алюминия в целях модификации свойств получаемой из него керамики и (или) огнеупоров под конкретные условия службы. Легирование может осуществляться на стадии получения водного раствора чистого (после дробного осаждения примесей) сульфата алюминия введением расчетного количества водорастворимых солей соответствующих катионов, что позволяет эффективно смешивать катионы с дальнейшим их совместным осаждением и термообработкой до исходных порошков для получения готовой продукции.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности получения чистого легированного оксида алюминия для огнеупорной и керамической промышленности. В качестве исходных материалов в работе использовали: алюминия сульфат $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$, магний азотнокислый технический $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, цирконий сернокислый основной технический $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$.

Технологически процесс реализован следующими этапами:

- 1) расчет состава смеси из исходного сырья в соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{MgO}, \text{ZrO}_2) = 99/1, 97/3, 95/5$. В заданных соотношениях смешение сырья в водном растворе;
- 2) осаждение полученного раствора аммиачной водой;
- 3) промывание полученного осадка;
- 4) сушка при 100°C ;
- 5) помол в шаровой мельнице;
- 6) обжиг в интервале температур $500\text{--}1400^\circ\text{C}$ с контролем фазового состава полученных материалов.

Фазовый состав определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на дифрактометре с вращающимся анодом Miniflex 600 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$; интервал съемки — $3,00\text{--}60,00$; шаг сканирования — $0,02$), Rigaku — Carl Zeiss (Япония) с программами управления и сбора данных MiniFlex guidance и пакетом обработки данных PDXL Basic. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с использованием банка данных JSPDS. Полуколичественную оценку содержания фаз проводили с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio) по методу Чанга (Chung) [4].

Установлено, что:

- 1) в результате гидрохимического передела получают порошки, состоящие из полуаморфных гидроксидов алюминия и легирующей добавки (магния, циркония);
- 3) чистый гидроксид алюминия переходит в форму $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термообработке выше 1200°C ;
- 4) гидроксид алюминия, легированный магнием, переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при обжиге выше 1200°C с образованием второй фазы — шпинели $\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{MgO}$. При этом образцы с добавкой оксида магния в количестве 1 и 3 мас. % с увеличением температуры обжига до 1400°C показывают уменьшение количества шпинели за счет образования твердых растворов магния в оксиде алюминия;

5) гидроксид алюминия, легированный цирконием, переходит в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при обжиге выше 1300 °С. При этом в образцах с содержанием ZrO_2 1 и 3 мас. % образуются только твердые растворы оксида циркония в корунде, а при добавке 5 мас. % появляется вторая фаза ZrO_2 .

Таким образом, установлено, что в процессе гидрохимической переработки техногенных отходов с получением чистого безщелочно-го оксида алюминия технически возможно легировать получаемый продукт с целью модификации его структуры и свойств. Установлены пределы растворимости легирующих добавок MgO и ZrO_2 в корунде.

Список источников

1. Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Степанова К. О. Кислотные методы производства глинозема: обзор [Электронный ресурс] // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2019. Vol. 60, № 3. С. 237–242. DOI: <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-6-3-9> (дата обращения: 08.11.2020).
2. Кашеев И. Д., Земляной К. Г., Доронин А. В.. Разработан-ка технологии получения высокочистых порошков Al_2O_3 на основе сырья Уральского региона [Электронный ресурс] // *Refractories and Industrial Ceramics*. 2020. Vol. 61, № 2. Р. 192–195. DOI: <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2020-4-20-23> (дата обращения: 08.11.2020).
3. Гидрохимическая переработка красных шламов, производимых АО «Алюминий Казахстана» / С. В. Будон [и др.] // *Зап. Гор. ин-та*. 2013. № 202. С. 44–47.
4. Hubbard C. R., Evans E. H., Smith D. K. The Reference Intensity Ratio for Computer Simulated Powder Patterns [Electronic resource] // *J. Appl. Cryst.* 1976. Vol. 9, № 2. Р. 169–174. DOI: [10.1107/S0021889876010807](https://doi.org/10.1107/S0021889876010807) (date of access: 08.11.2020).